

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

**M. Gaston RIEGGER,**

Chimiste diplômé de l'École de Chimie de Mulhouse.

1<sup>re</sup> THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU STILBÈNE ET LEUR TRANS-  
FORMATION EN DÉRIVÉS INDAZOLIQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 mai 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN,      *Président.*  
HALLER,            *Examineurs.*  
BOUVEAULT, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908



Digitized by the Internet Archive  
in 2026



SÉRIE A, N° 39

N° D'ORDRE :

42.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

**M. Gaston RIEGGER,**

Chimiste diplômé de l'École de Chimie de Mulhouse.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU STILBÈNE ET LEUR TRANSFORMATION EN DÉRIVÉS INDAZOLIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *14* mai 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*  
HALLER, *Examineurs.*  
BOUVEAULT, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                          |                         |                                                   |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|
|                          | MM.                     |                                                   |
| Doyen.....               | P. APPELL.....          | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....     | G. DARBOUX, Professeur. | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires.  | L. TROOST.              |                                                   |
|                          | CH. WOLF.               |                                                   |
|                          | RIBAN.                  |                                                   |
|                          | LIPPMANN.....           | Physique.                                         |
|                          | BOUTY.....              | Physique.                                         |
|                          | BOUSSINESQ.....         | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                          | PICARD.....             | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                          | H. POINCARÉ.....        | Astronomie mathématique et Mécanique céleste.     |
|                          | YVES DELAGE.....        | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                          | G. BONNIER.....         | Botanique.                                        |
| Professeurs.....         | DASTRE.....             | Physiologie.                                      |
|                          | DITE.....               | Chimie.                                           |
|                          | GIARD.....              | Zoologie, Évolution des êtres organisés.          |
|                          | KOENIGS.....            | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                          | VÉLAIN.....             | Géographie physique.                              |
|                          | GOURSAT.....            | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                          | CHATIN.....             | Histologie.                                       |
|                          | PELLAT.....             | Physique.                                         |
|                          | HALLER.....             | Chimie organique.                                 |
|                          | JOANNIS.....            | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
|                          | P. JANET.....           | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                          | WALLERANT.....          | Minéralogie.                                      |
|                          | ANDOYER.....            | Astronomie physique.                              |
|                          | PAINLEVÉ.....           | Mathématiques générales.                          |
|                          | HAUG.....               | Géologie.                                         |
|                          | TANNERY.....            | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                          | RAFFY.....              | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                          | HOUSSAY.....            | Zoologie.                                         |
|                          | LE CHATELIER.....       | Chimie.                                           |
|                          | N.....                  | Chimie biologique.                                |
|                          | N.....                  | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                          | N.....                  | Physique.                                         |
|                          | PUISEUX.....            | Mécanique et Astronomie.                          |
|                          | LEDUC.....              | Physique.                                         |
|                          | HADAMARD.....           | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                          | MATRUHOT.....           | Botanique.                                        |
| Professeurs adjoints.... | MICHEL.....             | Minéralogie.                                      |
|                          | DAGUILLON.....          | Botanique.                                        |
|                          | BOUVEAULT.....          | Chimie organique.                                 |
|                          | BOREL.....              | Théorie des fonctions.                            |
|                          | PRUVOT.....             | Anatomie comparée.                                |
| Secrétaire.....          | CAULLERY.....           | Zoologie, Évolution des êtres organisés           |
|                          | A. GUILLET.             |                                                   |

A

MA MÈRE.

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

SUR

## QUELQUES DÉRIVÉS DU STILBÈNE

ET LEUR TRANSFORMATION

## EN DÉRIVÉS INDAZOLIQUES.

---

### INTRODUCTION.

Le but du présent Travail a été tout d'abord de réaliser la synthèse de quelques dérivés nouveaux du stilbène, en condensant le dinitrotoluène 1.2.4 avec différentes aldéhydes.

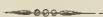
La réduction de ces corps nous a permis ensuite la préparation de dérivés nitro-aminés.

Enfin, la diazotation de ces composés nous a conduit à une synthèse des indazols, ce qui constitue une généralisation de la méthode si élégante indiquée déjà par MM. Nœlting, Witt et Grandmougin.

Avant de commencer l'exposé détaillé de nos recherches, qu'il nous soit permis d'adresser à notre cher et vénéré maître, M. le professeur A. Haller, l'expression de notre profonde reconnaissance et tous nos remerciements pour les savants conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer

durant notre séjour dans son laboratoire. Ils sont, pour une grande part, dans l'heureuse issue de notre Travail.

Nous ne saurions oublier que c'est sur les indications de M. E. Nœlting, directeur de l'École de Chimie de Mulhouse, que nous avons entrepris ce Travail. Nous lui adressons ici le témoignage de notre plus vive gratitude.



---

## PREMIÈRE PARTIE.

---

### CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Dans les travaux sur l'*éther cyanacétique* et, d'une façon plus générale, sur des corps contenant des groupes méthéniques, M. Haller a montré l'influence des radicaux électro-négatifs sur la facilité de substitution des deux atomes d'hydrogène de ce groupe.

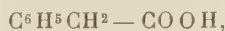
Le groupe phényle présente nettement un caractère négatif; mais sa seule influence est insuffisante pour donner au groupe méthénique sa réactivité ordinaire.

*Le toluène*



ne se condense pas avec les aldéhydes; si nous remplaçons, au contraire, l'un des hydrogènes du groupe méthyle par un radical négatif, la mobilité des hydrogènes du groupe  $\text{CH}^2$  augmentera à mesure que les radicaux introduits seront plus négatifs.

C'est ainsi que l'*acide phénylacétique*



le *cyanure de benzyle*



et le *phénylnitrométhane*

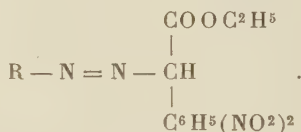


montrent un pouvoir de condensation croissant.

Dans son Mémoire sur le caractère négatif du groupe phényle, Victor Meyer (<sup>1</sup>) avait déjà appelé l'attention sur ce fait. L'expérience a montré que, par l'introduction de radicaux négatifs dans le groupe phényle, nous pouvons augmenter la mobilité des hydrogènes méthyliques du toluène. De même, le CH<sup>2</sup> de l'éther *phénylacétique*



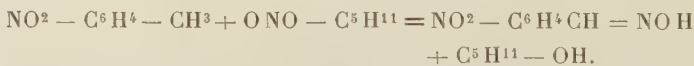
ne réagit pas. Mais son dérivé dinitré donne, comme l'éther acétylacétique et l'éther malonique, des dérivés bien cristallisés avec les sels diazoniums



L'intérêt de cette réaction a provoqué de nombreux travaux. Ce fut d'abord Reissert (<sup>2</sup>) qui examina les *nitrotoluènes*.

Puis Klinger (<sup>3</sup>), O. Fischer et Hepp (<sup>4</sup>) étudièrent l'action de la potasse alcoolique sur le *paranitrotoluène* et constatèrent la formation de dérivés stilbéniques due à l'oxydation du groupe méthyle et à la réduction du groupe nitro.

Angeli et Angelico (<sup>5</sup>) ont fait réagir le nitrite d'amyle sur le *paranitrotoluène*, en présence d'éthylate de soude. Ils ont obtenu l'*oxime de l'aldéhyde paranitrobenzoïque*



(<sup>1</sup>) *Berichte der deutschen Chem. Ges.*, XX, p. 534.

(<sup>2</sup>) *Id.*, XXX, p. 1030.

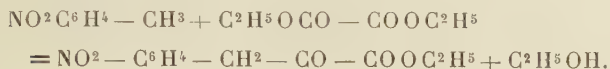
(<sup>3</sup>) *Id.*, XVI, p. 941.

(<sup>4</sup>) *Id.*, XXVI, p. 2231.

(<sup>5</sup>) *Chem. Centralblatt*, 1899, p. 374.

Lapworth <sup>(1)</sup> avait effectué la même réaction en partant de l'*orthonitrotoluène*.

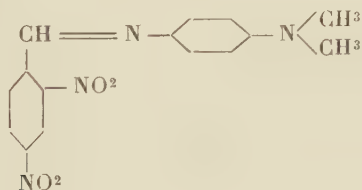
Reissert <sup>(2)</sup> tenta de condenser les trois *nitrotoluènes* avec l'*éther oxalique*



Les expériences démontrèrent que la condensation n'avait lieu qu'avec les dérivés ortho et para. Ici encore, on constate l'analogie des dérivés ortho et para, qui les différencie nettement des composés substitués en méta.

Bien mieux encore que les dérivés mononitrés, les dérivés dinitrés du toluène se prêtent à des condensations de ce genre.

Sachs <sup>(3)</sup>, après avoir obtenu des résultats négatifs avec les mononitrotoluènes, réussit à condenser le *dinitrotoluène* 1.2.4 avec la *nitrosodiméthylaniline*. Il a obtenu le *paradiméthylamidoanil* de l'*aldéhyde dinitrobenzoïque* 1.2.4



Presque simultanément, Thiele et Escales <sup>(4)</sup> préparèrent le *dinitro-stilbène* 1.2.4 par condensation de l'*aldéhyde benzoïque* avec le *dinitrotoluène* 1.2.4 au moyen

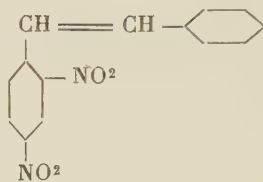
<sup>(1)</sup> *Chem. Centralblatt.*, 1900, p. 1273.

<sup>(2)</sup> *Berichte der deutschen Chem. Ges.*, XXX, p. 1030.

<sup>(3)</sup> *Id.*, XXXV, p. 1224.

<sup>(4)</sup> *Id.*, XXXIV, p. 2842.

de la pipéridine



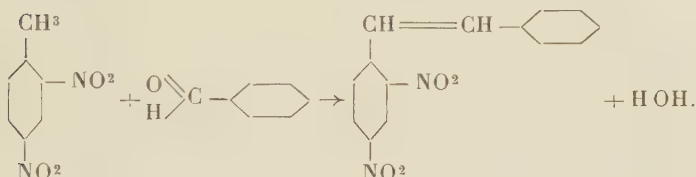
Les considérations précédentes nous ont servi de direction dans la première Partie de notre Travail.



## CHAPITRE I.

### SUR QUELQUES DÉRIVÉS STILBÉNIQUES.

La méthode employée était celle indiquée par Thiele et Escales <sup>(1)</sup> et consistait à condenser le dinitrotoluène 1.2.4 avec l'aldéhyde benzoïque en vertu de la réaction suivante :



La présence de groupes nitro rend naturellement le dinitrotoluène très sensible vis-à-vis des agents de condensation alcalins. Nous avons dû, par suite, renoncer à l'éthylate de soude, ainsi qu'à la potasse alcoolique. L'acide chlorhydrique gazeux, si favorable à ce genre de réactions, ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons alors fait appel à la méthode de condensation, imaginée par M. Knœvenagel, et consistant à employer de très petites quantités de bases secondaires, telles que la pipéridine et la diéthylamine, bases qui réagissent simplement comme catalysateurs.

Le mode opératoire, indiqué par MM. Thiele et Escales <sup>(1)</sup>, est le suivant :

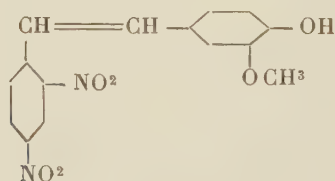
Dans un ballon à large goulot, on introduit 27<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>)

(<sup>1</sup>) *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIV, p. 2842.

de dinitrotoluène 1.2.4 (point de fusion  $72^{\circ}$ ) et  $18^g$  ( $1^{mol}$ ) d'aldéhyde benzoïque, préalablement rectifiée. On munit le ballon d'un tube ascendant et l'on chauffe au bain d'huile à environ  $100^{\circ}$ . Lorsque le dinitrotoluène est entré complètement en solution, on ajoute 30 à 40 gouttes de pipéridine, puis on élève progressivement la température du bain jusqu'à  $180^{\circ}$ . Bientôt la réaction se produit, la masse prend rapidement une teinte foncée, il y a dégagement d'eau. On maintient encore pendant 1 heure la température à environ  $150^{\circ}$  et on laisse lentement refroidir. Le produit de la réaction se présente alors sous forme d'une masse cristalline, qu'on essore et qu'on lave à l'alcool, afin de dissoudre une certaine quantité de résine, qui a pris naissance dans la réaction. On fait cristalliser dans l'acide acétique. Après deux cristallisations on obtient de gros cristaux jaunes, fondant à  $145^{\circ}$ .

La simplicité de la méthode et ses bons rendements nous ont amené à généraliser cette condensation, en employant des aldéhydes aromatiques de types différents.

Préparation du 2.4-dinitro-3'-méthoxy-4'-oxy-stilbène (<sup>1</sup>).



On mélange intimement  $18^g$  ( $1^{mol}$ ) de dinitrotoluène avec  $15^g$  ( $1^{mol}$ ) de vanilline, qu'on chauffe au bain d'huile

---

(<sup>1</sup>) Nous adopterons comme nomenclature de nos dérivés la numération dans chaque noyau, en partant du carbone stilbénique 1 et en distinguant les substitutions de chacun des deux noyaux par des chiffres soit simples, soit accentués.

jusqu'à fusion complète. Après avoir ajouté environ 30 gouttes de pipéridine, on maintient la température à 180° et bientôt la réaction se produit; le mélange prend une teinte foncée. Par refroidissement, la masse se solidifie; on élimine une petite quantité de résine par un simple lavage à l'alcool. On dissout ensuite le produit dans l'acide acétique glacial à l'ébullition, et l'on ajoute à cette solution chaude une petite quantité de noir animal, destinée à absorber le reste des résines.

On obtient ainsi, après deux cristallisations, de fines aiguilles de couleur rouge foncé, fondant à 192°.

Ce corps, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

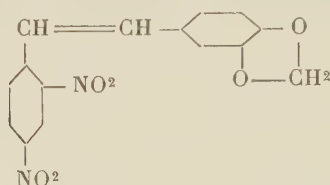
|                           |                      |                                                                                            |
|---------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> ,2120 |                                                                                            |
| Volume d'azote.....       | 16 <sup>cm³</sup> ,3 |                                                                                            |
| Pression atmosphérique... | 746 <sup>mm</sup>    | } $\rho = 1,117$                                                                           |
| Température.....          | 21°                  |                                                                                            |
|                           |                      | Calculé<br>pour<br>Trouvé. C <sup>15</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . |
| Azote pour 100.....       | 8,59                 | 8,86                                                                                       |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                      |                                                                                            |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> ,2149 |                                                                                            |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4461               |                                                                                            |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0734               |                                                                                            |
|                                |                      | Calculé<br>pour<br>Trouvé. C <sup>15</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . |
| Carbone pour 100.....          | 56,61                | 56,96                                                                                      |
| Hydrogène pour 100..           | 3,82                 | 3,79                                                                                       |

La substance est très soluble dans l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique, peu soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'alcool et l'éther.

## Préparation du 2.4-dinitro-3'.4'-méthène-oxy-stilbène.



On chauffe un mélange de 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et de 15<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de pipéronale au bain d'huile jusqu'à 180°. L'addition de 30 gouttes de pipéridine provoque immédiatement la réaction, qui est terminée au bout de 1 heure. Préalablement lavé à l'alcool, le produit cristallise de l'acide acétique en fines aiguilles rouges, fondant à 181°-182°.

Les rendements de cette réaction sont toujours très bons et jamais inférieurs à 70 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                                   |                    |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 2230             |                    |
| Volume d'azote.....       | 18 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 1 |                    |
| Pression atmosphérique... | 744 <sup>mm</sup>                 | } $\sigma = 1,130$ |
| Température.....          | 18°                               |                    |

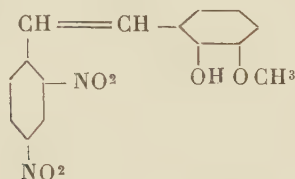
|                     |         |                                                                 |
|---------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
|                     |         | Calculé<br>pour                                                 |
|                     | Trouvé. | C <sup>15</sup> H <sup>10</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . |
| Azote pour 100..... | 9,17    | 8,91                                                            |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 2135 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4474                |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0623                |

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{15}H^{10}N^2O^6$ . |
|------------------------|---------|-------------------------------------------|
| Carbone pour 100 . . . | 57,15   | 57,32                                     |
| Hydrogène pour 100 ..  | 3,26    | 3,18                                      |

## Préparation du 2.4-dinitro-2'-oxy-3'-méthoxy-stilbène.



On fond 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène avec 15<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde méthoxysalicylique et l'on y ajoute 30 gouttes de pipéridine. Comme dans le cas précédent, la réaction se fait très facilement; par contre, il se forme une quantité sensiblement plus forte de résine, ce qu'il faut attribuer à la présence du groupe hydroxylé en ortho, par rapport au carbone stilbénique. Après avoir traité par l'alcool, il est indispensable de faire bouillir la solution acétique avec un peu de noir animal.

On obtient ainsi une fine poudre cristalline jaune clair, fondant à 177°.

Les rendements sont en moyenne de 40 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

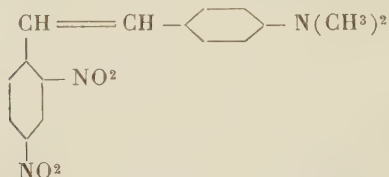
*Dosage d'azote.*

|                              |                        |                  |
|------------------------------|------------------------|------------------|
| Poids de substance . . . . . | 0 <sup>g</sup> , 1980  | } $\rho = 1,125$ |
| Volume d'azote . . . . .     | 15 <sup>cm³</sup> , 19 |                  |
| Pression atmosphérique . . . | 744 <sup>mm</sup>      |                  |
| Température . . . . .        | 19°                    |                  |

|                          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{15}H^{12}N^2O^6$ . |
|--------------------------|---------|-------------------------------------------|
| Azote pour 100 . . . . . | 8,63    | 8,86                                      |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                 |                     |                                                                 |
|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance .....        | 0,1985 <sup>g</sup> |                                                                 |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  | 0,4139              |                                                                 |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... | 0,0665              |                                                                 |
|                                 |                     | Calculé                                                         |
|                                 | Trouvé.             | pour                                                            |
|                                 |                     | C <sup>15</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . |
| Carbone pour 100 ....           | 56,87               | 56,96                                                           |
| Hydrogène pour 100..            | 3,71                | 3,79                                                            |

*Préparation du 2.4-dinitro-4'-diméthylamido-stilbène.*

18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et 15<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde diméthylparamidobenzoïque se condensent très facilement au moyen de 30 gouttes de pipéridine, lorsqu'on maintient rigoureusement la température du bain d'huile entre 170° et 180°. Il suffit d'essorer la masse cristalline brute et de la faire cristalliser deux fois dans l'acide acétique pour obtenir un produit pur, se présentant sous forme de fines paillettes extrêmement brillantes, de couleur bleu acier. Le point de fusion est de 183°.

Le rendement au produit pur est de 88 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

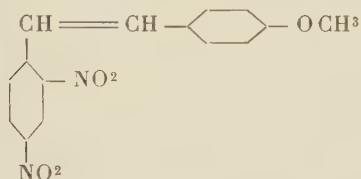
|                            |                                 |                         |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Poids de substance .....   | 0 <sup>g</sup> ,1920            |                         |
| Volume d'azote .....       | 22 <sup>cm<sup>3</sup></sup> ,5 |                         |
| Pression atmosphérique ... | 746 <sup>mm</sup>               | } $\mathcal{E} = 1,128$ |
| Température .....          | 19°                             |                         |

|                     |         | Calculé<br>pour<br>$C^{16}H^{15}N^3O^4$ . |
|---------------------|---------|-------------------------------------------|
|                     | Trouvé. |                                           |
| Azote pour 100..... | 13,22   | 13,41.                                    |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                        |
|--------------------------------|------------------------|
| Poids de substance.....        | <sup>g</sup><br>0,1992 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4420                 |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0870                 |

|                      |         | Calculé<br>pour<br>$C^{16}H^{15}N^3O^4$ . |
|----------------------|---------|-------------------------------------------|
|                      | Trouvé. |                                           |
| Carbone pour 100.... | 60,51   | 61,34                                     |
| Hydrogène pour 100.. | 4,9     | 4,8                                       |

*Préparation du 2.4-dinitro-4'-méthoxy-stilbène.*

La réaction se fait dans les mêmes conditions et avec les mêmes rendements qu'avec l'aldéhyde diméthylpara-midobenzoïque.

On condense 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène avec 15<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde anisique en présence d'environ 30 gouttes de pipéridine, en chauffant pendant 1 heure à 160°. On essore et l'on fait cristalliser soit dans l'acide acétique, soit dans le benzène. On obtient ainsi de gros cristaux brillants, de couleur rouge brique. Le point de fusion est de 164°.

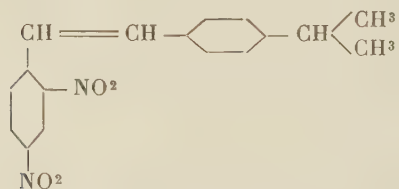
Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                                  |                                                                 |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> ,1927             |                                                                 |
| Volume d'azote.....       | 16 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> ,6 |                                                                 |
| Pression atmosphérique... | 748 <sup>mm</sup>                | } $\rho = 1,115$                                                |
| Température.....          | 22°                              |                                                                 |
|                           |                                  | Calculé<br>pour                                                 |
|                           | Trouvé.                          | C <sup>15</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . |
| Azote pour 100.....       | 9,65                             | 9,33                                                            |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                      |                                                                 |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> ,1308 |                                                                 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,2877               |                                                                 |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0476               |                                                                 |
|                                |                      | Calculé<br>pour                                                 |
|                                | Trouvé.              | C <sup>15</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . |
| Carbone pour 100....           | 59,99                | 60,00                                                           |
| Hydrogène pour 100..           | 4,07                 | 4,00                                                            |

*Préparation du 2-4-dinitro-4'-isopropyl-stilbène.*

On chauffe à 180° 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et 15<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde cuminique. Environ 30 gouttes de pipéridine provoquent la réaction, qui est terminée au bout de 1 heure. On essore et on lave le produit brut à l'alcool, puis on fait cristalliser dans l'acide acétique. Deux cris-

tallisations donnent de gros prismes, à facettes très brillantes, et de couleur jaune orange. Le point de fusion est de  $174^{\circ}$ - $175^{\circ}$ .

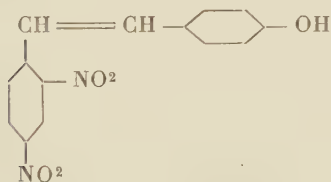
Le rendement en produit pur est de 82 pour 100.

L'analyse a donné le résultat suivant :

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |         |                                                                 |
|--------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance .....       |         | <sup>g</sup>                                                    |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... |         | 0,2085                                                          |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... |         | 0,4990                                                          |
|                                |         | 0,0975                                                          |
|                                |         | Calculé                                                         |
|                                |         | pour                                                            |
|                                | Trouvé. | C <sup>11</sup> H <sup>16</sup> N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
| Carbone pour 100 ....          | 65,27   | 65,38                                                           |
| Hydrogène pour 100..           | 5,23    | 5,13                                                            |

*Préparation de 2.4-dinitro-4'-oxy-stilbène.*



Le produit de condensation obtenu en chauffant 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et 13<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde para-oxybenzoïque dans un bain d'huile à  $180^{\circ}$  ne se solidifie que difficilement. Il est bon de refroidir fortement le récipient au moyen d'eau glacée et d'agiter énergiquement, après avoir neutralisé la pipéridine par quelques gouttes d'acide acétique. Le liquide se prend alors bientôt en une masse finement cristalline, que l'on essore, pour la débarrasser de la plus grande partie des résines. Ce corps se dissout assez facilement dans l'alcool; on peut employer

ce dissolvant pour le faire cristalliser. Il est toutefois bon de le purifier en chauffant sa solution quelque temps avec une petite quantité de noir animal. On peut ensuite employer soit l'alcool ou l'acide acétique dilué; les deux solvants donnent de fines aiguilles brillantes, d'un rouge très intense.

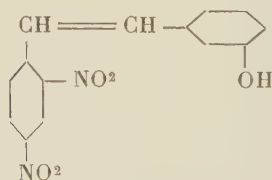
Étant données les différentes cristallisations nécessaires à la purification, les rendements sont réduits à environ 50 pour 100. Le point de fusion est constant à 162°.

Le dosage de carbone et d'hydrogène a donné les résultats suivants :

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| Poids de substance .....        | <sup>g</sup> 0,2275 |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  | 0,4860              |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... | 0,0735              |

|                       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . |
|-----------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Carbone pour 100 .... | 58,26   | 58,74                                                                              |
| Hydrogène pour 100 .. | 3,61    | 3,49                                                                               |

#### Préparation du 2.4-dinitro-3'-oxy-stilbène.



Le produit huileux que donne la condensation de 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et de 13<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde méta-oxybenzoïque se solidifie plus difficilement encore que son isomère. On entraîne l'aldéhyde non condensée au moyen d'un courant de vapeur d'eau, qui permet de récupérer environ 3<sup>g</sup>,5 d'aldéhyde. Dans le résidu non

entraîné, on sépare le liquide huileux de l'eau et on le dissout dans une petite quantité d'alcool chaud. Par refroidissement, il se sépare de la solution de fines paillettes jaune foncé, mélangées à des aiguilles blanches de dinitrotoluène. La séparation des deux substances est complète après trois cristallisations dans l'alcool. Le dérivé stilbénique pur fond à  $196^{\circ}$ .

Malgré les variations des conditions du mode opératoire que nous avons tentées, les rendements n'ont jamais dépassé 30 pour 100.

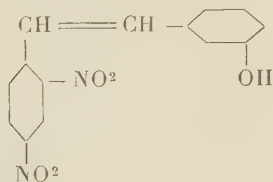
Les résultats d'analyse sont les suivants :

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| Poids de substance .....        | <sup>g</sup><br>0,2140 |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  | 0,4575                 |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... | 0,0688                 |

|                       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> N <sup>2</sup> O <sup>2</sup> . |
|-----------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Carbone pour 100 .... | 58,31   | 58,74                                                                              |
| Hydrogène pour 100 .. | 3,59    | 3,49                                                                               |

*Préparation du 2.4-dinitro-2'-oxy-stilbène.*



18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dinitrotoluène et 13<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'aldéhyde salicylique se condensent plus difficilement encore que l'isomère substitué en méta. On récupère environ 5<sup>g</sup> d'aldéhyde inaltérée en faisant passer dans le mélange un courant de vapeur d'eau. Le produit pur, qui résulte de

plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous forme de paillettes brunes, fondant à 188°.

Les rendements sont de 15 pour 100.

L'analyse a donné les résultats suivants :

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                 |         |                                                                 |
|---------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance .....        |         | <sup>g</sup>                                                    |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  |         | 0,2060                                                          |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... |         | 0,4410                                                          |
|                                 |         | 0,0660                                                          |
|                                 |         | Calculé                                                         |
|                                 |         | pour                                                            |
|                                 | Trouvé. | C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . |
| Carbone pour 100 ....           | 58,39   | 58,71                                                           |
| Hydrogène pour 100..            | 3,58    | 3,49                                                            |

L'aldéhyde protocatéchique, l'aldéhyde isovalérique, ainsi que l'aldéhyde cinnamique que nous avons tenté de condenser dans les mêmes conditions avec le dinitroto-luène, ne nous ont donné comme résultat que des matières résineuses, d'où il nous a été impossible de tirer des substances cristallisables.

En résumé, les dérivés stilbéniques que nous venons de décrire se présentent tous sous forme de petits prismes, dont la coloration varie du jaune clair au bleu acier. C'est le groupe basique diméthylamidé qui exerce l'influence la plus considérable sur la coloration.

Ces corps se dissolvent avec facilité dans l'acétone, le benzène et l'acide acétique. Ils sont peu solubles dans l'alcool et très peu dans l'éther. Seuls les trois dérivés provenant des aldéhydes oxy se dissolvent dans l'alcool.

Quant aux rendements, ils varient pour les dérivés substitués en para entre 70 et 90 pour 100. Ils se montrent par contre peu satisfaisants dans le cas des dérivés substitués en ortho.



---

## CHAPITRE II.

### SUR LA RÉDUCTION PARTIELLE DES DÉRIVÉS STILBÉNIQUES.

---

Thiele et Escales (1) ont transformé le dinitro-stilbène en dérivés amidés. Suivant le réducteur employé, ils ont tantôt réduit le groupe nitro situé en ortho, tantôt celui en para, par rapport au carbone stilbénique. Ils ont employé comme agent réducteur, dans le premier cas, du protochlorure d'étain en solution chlorhydrique et, dans le second, du sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique.

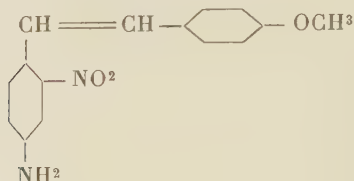
Nous avons tenté de généraliser cette réaction en l'appliquant au 2.4-dinitro-4'-méthoxy-stilbène. Mais les conditions indiquées par Thiele et Escales ne nous ont pas permis d'arriver à la réduction du groupe nitro situé en ortho. Nous avons pu, en revanche, arriver par le sulfhydrate d'ammoniaque au 2-nitro-4-amido-4'-méthoxy-stilbène.

Nous avons opéré de la manière suivante :

---

(1) *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIV, p. 2842.

## Préparation du 2-nitro-4-amido-4'-méthoxy-stilbène.



Le dérivé dinitré étant insoluble dans l'alcool, on met en suspension 10<sup>g</sup> de dinitrométhoxy-stilbène dans un mélange de 5<sup>g</sup> d'ammoniaque concentré du commerce et de 40<sup>g</sup> d'alcool éthylique. Dans la liqueur légèrement chauffée (40°-50°) on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la solution soit devenue limpide. La coloration de cette solution est alors brune. Par refroidissement le dérivé amidé se dépose en paillettes grenat, qu'on essore. On retire encore une petite quantité du composé amidé, en dirigeant dans les eaux mères un courant de gaz chlorhydrique sec, qui précipite le chlorhydrate de la base en même temps que du soufre. On filtre et l'on reprend par l'acide acétique bouillant, qui dissout simplement le chlorhydrate. Après avoir séparé par filtration du soufre, il se dépose de la solution par refroidissement de fines paillettes jaunes de chlorhydrate, d'où l'on régénère ensuite la base par l'ammoniaque.

La portion principale du dérivé amidé est purifiée par dissolution dans l'alcool, transformation en chlorhydrate, cristallisation dans l'acide acétique jusqu'à point de fusion constant et régénération de la base par l'ammoniaque.

Le 2-nitro-4-amido-4'-méthoxy-stilbène, cristallisé dans l'alcool, se présente alors sous forme de longs prismes rouge grenat, fondant à 158°.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                            |                       |               |
|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> , 2210 |               |
| Volume d'azote.....        | 20 <sup>cm³</sup> , 1 |               |
| Pression atmosphérique.... | 758 <sup>mm</sup>     | } $S = 1,152$ |
| Température.....           | 18°                   |               |

|                     |         |                        |
|---------------------|---------|------------------------|
|                     |         | Calculé<br>pour        |
|                     | Trouvé. | $C^{15}H^{14}N^2O^3$ . |
| Azote pour 100..... | 10,48   | 10,37                  |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 1930 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4682                |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0923                |

|                         |         |                        |
|-------------------------|---------|------------------------|
|                         |         | Calculé<br>pour        |
|                         | Trouvé. | $C^{15}H^{14}N^2O^3$ . |
| Carbone pour 100.....   | 66,16   | 66,67                  |
| Hydrogène pour 100..... | 5,35    | 5,18                   |

La substance est peu soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et très soluble dans l'acétone.

*Chlorhydrate.* — On dirige un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique du produit. Cristallisé dans l'acide acétique, le chlorhydrate se présente sous forme de paillettes jaune d'or fondant à 220° avec décomposition. Il est facilement hydrolysé.

*Dérivé acétylé.* — Obtenu en dissolvant à chaud la base dans l'anhydride acétique. Par refroidissement, il se précipite sous forme de poudre cristalline jaune, fondant à 178°.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

|                             |                      |                         |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|
| Poids de substance.....     | 0 <sup>g</sup> ,1870 |                         |
| Volume d'azote.....         | 14 <sup>cm³</sup> ,6 |                         |
| Pression atmosphérique..... | 758 <sup>mm</sup>    | } $\mathcal{E} = 1,152$ |
| Température.....            | 18°                  |                         |

|                     |         |                                                                 |
|---------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
|                     |         | Calculé                                                         |
|                     | Trouvé. | pour                                                            |
|                     |         | C <sup>11</sup> H <sup>16</sup> N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
| Azote pour 100..... | 8,99    | 8,97                                                            |



---

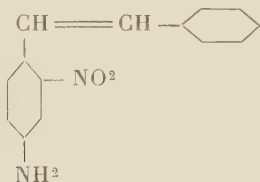
## DEUXIÈME PARTIE.

---

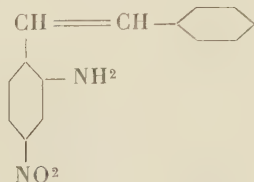
### CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Nous avons ensuite étudié la diazotation des dérivés stilbéniques amidés soit en ortho, soit en para, tels que les ont obtenus Thiele et Escales <sup>(1)</sup> d'après le mode opératoire indiqué pour la réduction partielle du dinitrotoluène 1.2.4.

Ce sont : le 4-*amido-2-nitro-stilbène*



obtenu au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, et le 2-*amido-4'-nitro-stilbène*



---

(<sup>1</sup>) *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIV, p. 2842.

obtenu au moyen du protochlorure d'étain en solution chlorhydrique.

Les modes opératoires pour leur préparation sont les suivants :

#### Préparation du 4-amido-2-nitro-stilbène.

On met en suspension 10<sup>g</sup> de dinitro-stilbène finement pulvérisé dans un mélange de 5<sup>g</sup> d'ammoniaque du commerce et de 40<sup>g</sup> d'alcool éthylique. Dans cette liqueur légèrement chauffée (40°-50°) on dirige un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à complète dissolution du dérivé nitré. Par refroidissement, le dérivé amidé se dépose en paillettes rouge foncé, qu'on sépare par filtration de la solution mère. On purifie ensuite par dissolution dans l'alcool, transformation en chlorhydrate, cristallisation dans l'acide acétique et régénération de la base par l'eau additionnée d'ammoniaque.

On cristallise dans l'alcool éthylique et l'on obtient de longs prismes rouge grenat fondant à 111°.

*Chlorhydrate.* — On dirige un courant d'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de la base. Cristallisé dans l'acide acétique, le chlorhydrate se présente sous forme de paillettes jaunes fondant à 220° avec décomposition. Il est facilement hydrolysé.

#### Préparation du 2-amido-4-nitro-stilbène.

On met en suspension 14<sup>g</sup> de dinitro-stilbène finement pulvérisé dans 100<sup>g</sup> d'acide acétique. On entoure le récipient d'eau glacée, afin de maintenir la température entre 15° et 20°, et l'on verse peu à peu une solution chlorhydrique de 34<sup>g</sup> de protochlorure d'étain dans 70<sup>g</sup> d'acide acétique, également refroidie à environ 10°. En agitant

vivement le dinitro-stilbène en suspension au moyen d'une turbine, il se transforme en sel double d'étain du 2-amido-4-nitro-stilbène. Après 4 ou 5 heures la réduction est complète, on laisse reposer pendant une nuit et l'on essore.

On mélange ensuite ce sel double d'étain avec environ 1 litre d'eau froide qui met la base en liberté sous forme de poudre cristalline rouge. Celle-ci contient néanmoins encore du dinitro-stilbène inaltéré. On purifie par dissolution dans l'alcool éthylique, transformation en chlorhydrate, cristallisation de ce dernier dans l'acide acétique jusqu'à point de fusion constant et régénération de la base par l'eau additionnée d'ammoniaque.

Soigneusement lavé à l'eau distillée et cristallisé dans l'alcool éthylique, le 2-amido-4-nitro-stilbène se présente alors sous forme de gros prismes rouges fondant à 142°.

*Chlorhydrate.* — On verse la solution alcoolique de la base dans l'acide chlorhydrique concentré qui précipite des flocons jaune clair. Cristallisé dans l'acide acétique, le chlorhydrate se présente sous forme de masse cristalline feutrée de couleur jaune pâle. Le point de fusion est de 224° avec décomposition. Il est facilement hydrolysé.

---

---

## CHAPITRE I.

### SUR LA DIAZOTATION DU 4-AMIDO-2-NITRO-STILBÈNE.

---

La méthode classique, c'est-à-dire la diazotation du dérivé amidé sous forme de chlorhydrate ou de sulfate, suspendu en liqueur acide, ne nous a pas donné des résultats satisfaisants.

Nous avons alors opéré suivant la méthode de M. Knœvenagel <sup>(1)</sup> qui nous a permis de préparer des dérivés diazoïques solides, grâce à leur insolubilité dans l'alcool et l'éther.

Au moment où nous avons entrepris ces recherches parut un Mémoire de MM. Sachs et Hilpert <sup>(2)</sup>.

Ces auteurs ont obtenu, d'après la même méthode, les diazoïques correspondant aux deux dérivés stilbéniques amidés, qu'ils ont identifiés par leurs produits de copulation avec le  $\beta$ -naphtol, le phénol et l'aniline.

Mais, tandis que ces auteurs se proposaient d'obtenir des aldéhydes substituées par rupture de la double liaison stilbénique, notre but à nous était la transformation de ces mêmes diazoïques en dérivés indazoliques, ce que l'analogie de constitution entre la paranitroorthotoluidine et le paranitroorthoamido-stilbène nous autorisait à prévoir.

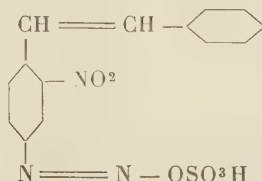
Notre mode opératoire était le suivant :

---

<sup>(1)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXIII, p. 2994, et XXVIII, p. 2048.

<sup>(2)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIX, p. 899.

Préparation du sulfate de diazonium du 4-amido-2-nitro-stilbène.



On dissout 5<sup>g</sup> (2<sup>m<sup>ol</sup></sup>) de 4-amido-2-nitro-stilbène dans un mélange de 600<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'alcool éthylique et de 200<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'éther, et l'on ajoute lentement 10<sup>g</sup> d'acide sulfurique concentré. Le tout est versé dans un vase à précipité, entouré d'eau glacée et agité au moyen d'une turbine. Par refroidissement, le sulfate du dérivé amidé se précipite sous forme d'une poudre cristalline jaune clair. On observe la température et, quand le thermomètre marque 10°-12°, on ajoute peu à peu 3<sup>g</sup> (théorie pour 2<sup>m<sup>ol</sup></sup> : 2<sup>g</sup>,5) de nitrile d'amyle. On continue à agiter fortement et bientôt la couleur claire de la masse en suspension passe au brun; on prolonge encore pendant 1 heure et l'on filtre.

Lavé avec un mélange d'alcool et d'éther à parties égales et séché à l'étuve à une température ne dépassant pas 60°, le sulfate de diazonium correspondant au 4-amido-2-nitro-stilbène se présente sous forme de paillettes très brillantes de couleur jaune foncé. La substance noircit vers 110° et se décompose avec explosion entre 160° et 165°.

Les rendements sont quantitatifs et jamais inférieurs à 90 pour 100.

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

|                            |                                  |               |
|----------------------------|----------------------------------|---------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> , 1725            | } $s = 1,169$ |
| Volume d'azote.....        | 17 <sup>cm<sup>3</sup></sup> , 6 |               |
| Pression atmosphérique ... | 762 <sup>mm</sup>                |               |
| Température .....          | 16°                              |               |

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{14}H^{11}N^3O^6S$ . |
|---------------------|---------|--------------------------------------------|
| Azote pour 100..... | 11,92   | 12,03                                      |

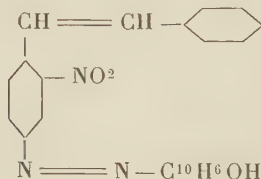
Le sulfate de diazonium correspondant au 4-amido-2-nitro-stilbène est très peu soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse se décompose après quelques heures et n'est plus capable de copuler avec les phénols.

Pour la préparation du chlorhydrate du dérivé diazoïque, nous avons employé également la méthode de M. Knœvenagel, qui consiste à diriger un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique du dérivé amidé additionnée de nitrite d'amyle.

Les rendements sont mauvais et le filtratum, dont nous avons tenté l'examen, ne nous a donné que des matières résineuses, d'où nous n'avons rien pu tirer.

Afin d'identifier ces dérivés diazoïques, nous les avons fait copuler avec le  $\beta$ -naphтол en opérant de la façon suivante :

Préparation du 4- $\beta$ -naphтолazo-2-nitro-stilbène.



5<sup>g</sup> de 4-amido-2-nitro-stilbène sont diazotés en solution sulfurique d'après la manière que nous venons de décrire. On prépare ensuite une solution de 15<sup>g</sup> de potasse et 3<sup>g</sup> de  $\beta$ -naphтол dans 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau. On agite au moyen d'une turbine et l'on y verse lentement le dérivé diazoïque sus-

pendu dans sa solution mère. Il se transforme alors rapidement en flocons rouge foncé. Après avoir laissé reposer, on décante et on lave à plusieurs reprises le produit de copulation à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus réaction alcaline. Puis l'on fait cristalliser dans l'acide acétique.

On obtient ainsi une poudre cristalline rouge foncé fondant à  $220^{\circ}$ . Les rendements sont d'environ 60 pour 100.

Nous avons soumis ce corps à l'analyse, qui nous a donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                            |                                  |                         |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> ,1872             |                         |
| Volume d'azote .....       | 17 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> ,2 |                         |
| Pression atmosphérique ... | 762 <sup>mm</sup>                | } $\mathcal{E} = 1,161$ |
| Température .....          | 17 <sup>o</sup>                  |                         |

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>24</sup> H <sup>17</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
|---------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Azote pour 100..... | 10,67   | 10,63                                                                              |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                 | I.                   |  | II.                  |
|---------------------------------|----------------------|--|----------------------|
| Poids de substance .            | 0 <sup>g</sup> ,1445 |  | 0 <sup>g</sup> ,1586 |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  | 0,3842               |  | 0,4225               |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... | 0,0598               |  | 0,0625               |

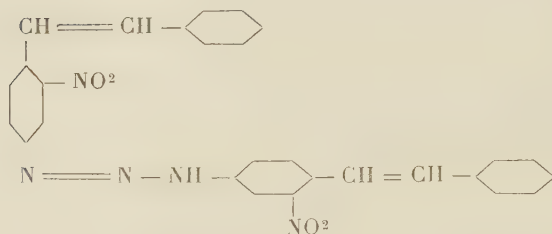
|                      | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>C <sup>24</sup> H <sup>17</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
|----------------------|---------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                      | I.      | II.   |                                                                                    |
| Carbone pour 100 ... | 72,51   | 72,65 | 72,91                                                                              |
| Hydrogène pour 100.  | 4,63    | 4,41  | 4,30                                                                               |

Pour préparer le dérivé diazoamidé nous avons trouvé plus simple, au lieu de partir du sulfate de diazonium et

du sulfate de la base, de faire passer un courant de nitrite d'éthyle <sup>(1)</sup> dans la solution acétique de la base.

Nous avons opéré comme suit :

Préparation du dérivé diazoamidé correspondant  
au 4-amido-2-nitro-stilbène.



On dissout 5<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de 4-amido-2-nitro-stilbène dans 600<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool éthylique et l'on ajoute 10<sup>g</sup> d'acide acétique. Après avoir refroidi la solution jusqu'à environ +10°, on y dirige un courant de nitrite d'éthyle <sup>(2)</sup>. La solution pâlit légèrement. Après quelque temps on observe un trouble qui s'accroît quand on gratte les parois du vase à précipitation avec une baguette de verre et qu'on agite de temps à autre. Après 15 minutes on arrête le courant de nitrite d'éthyle et on laisse reposer.

Une poudre cristalline brune et lourde se dépose alors au fond du récipient, tandis que la solution prend une teinte jaune foncé. On essore et on lave le produit brut avec un mélange d'alcool et d'acétone en parties égales.

Pour le faire cristalliser, nous l'avons chauffé au bain-

<sup>(1)</sup> *Liebig's Annalen der Chemie u. Pharm.*, 1899, t. 253, p. 251.

<sup>(2)</sup> Le nitrite d'éthyle, bouillant à +17°, peut être conservé dans des bouteilles ordinaires à verre fort qu'on place dans un endroit frais. Au moment de l'emploi, il suffit de munir la bouteille d'un tube abducteur et de laisser le tout revenir à la température ordinaire. La vitesse de dégagement se règle d'elle-même.

marie dans 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acétone en additionnant de la pyridine jusqu'à complète dissolution. On filtre.

Par refroidissement le dérivé diazoamidé se précipite sous forme de fines aiguilles feutrées, de couleur jaune foncé. On sèche dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique.

La substance noircit vers 120° et fond à 205°-206° avec décomposition.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                                   |                                                                 |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 1862             | } $\mathcal{S} = 1,169$                                         |
| Volume d'azote.....       | 22 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 6 |                                                                 |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>                 |                                                                 |
| Température.....          | 16°                               |                                                                 |
|                           |                                   | Calculé                                                         |
|                           |                                   | pour                                                            |
|                           | Trouvé.                           | C <sup>28</sup> H <sup>21</sup> N <sup>5</sup> O <sup>4</sup> . |
| Azote pour 100....        | 14,19                             | 14,25                                                           |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                       |       |                                                                 |
|--------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------------------------------------------------|
|                                | I.                    |       | II.                                                             |
| Poids de substance....         | 0 <sup>g</sup> , 1584 |       | 0 <sup>g</sup> , 1634                                           |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,3928                |       | 0,4098                                                          |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0619                |       | 0,0636                                                          |
|                                | Trouvé.               |       | Calculé                                                         |
|                                | <hr/>                 |       | pour                                                            |
|                                | <hr/>                 |       | C <sup>28</sup> H <sup>21</sup> N <sup>5</sup> O <sup>4</sup> . |
|                                | I.                    | II.   |                                                                 |
| Carbone pour 100....           | 67,63                 | 68,40 | 68,43                                                           |
| Hydrogène pour 100...          | 4,37                  | 4,35  | 4,27                                                            |

Les rendements en produit brut sont quantitatifs, à la condition que l'on observe rigoureusement une température ne dépassant pas + 15°. Ils représentent en produit pur environ 80 pour 100.

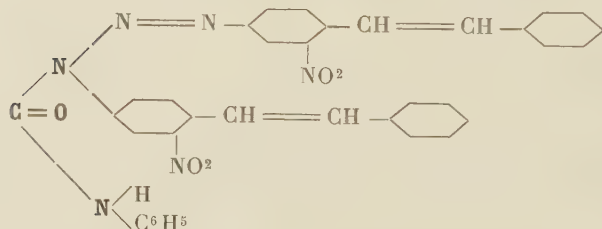
La solubilité de ce dérivé est nulle dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le chloroforme. Elle est plus grande dans le benzène et l'acétone. La pyridine le dissout très facilement.

*Identification de ce dérivé diazoamidé.*

Nous avons employé la méthode indiquée par MM. Goldschmidt et Molinari <sup>(1)</sup>, qui consiste à transformer les dérivés diazoamidés en dérivés phényl-uréiques au moyen de l'isocyanate de phényle, auquel ils se combinent très facilement.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Préparation du dérivé phényl-uréique correspondant  
au 4-amido-2-nitro-stilbène,



On suspend dans un ballon 5g ( $1^{\text{mol}}$ ) du dérivé diazoamidé correspondant au 4-amido-2-nitro-stilbène finement pulvérisé dans 300<sup>cm</sup><sup>3</sup> de benzène rigoureusement sec, et l'on ajoute 1g, 5 (théorie pour  $1^{\text{mol}}$  : 1g, 2) d'isocyanate de phényle. On adapte ensuite un réfrigérant ascendant et l'on chauffe lentement au bain-marie.

Au fur et à mesure que la réaction se produit, la liqueur prend une teinte foncée et le dérivé diazoamidé se dissout. Après une heure d'ébullition, la solution est limpide, on peut en distiller environ 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> de benzène.

(<sup>1</sup>) *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXI, p. 2578.

Par refroidissement il se dépose alors une substance cristalline que l'on essore et qu'on lave au benzène sec. Séché à l'étuve à 100°, le dérivé phényl-uréique se présente sous forme de petites aiguilles feutrées, de couleur jaune orange, fondant à 154°-156° avec décomposition. Point de fusion constant.

Les résultats d'analyses étaient les suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                      |                         |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> ,1475 |                         |
| Volume d'azote.....       | 17 <sup>cm³</sup> ,4 |                         |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>    | } $\mathcal{S} = 1,158$ |
| Température.....          | 18°                  |                         |

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>35</sup> H <sup>26</sup> N <sup>6</sup> O <sup>5</sup> . |
|--------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Azote pour 100.... | 13,66   | 13,77                                                                              |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                | I.                   |       | II.                                                                                |
|--------------------------------|----------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids de substance....         | 0 <sup>g</sup> ,2045 |       | 0 <sup>g</sup> ,1743                                                               |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,5144               |       | 0,4390                                                                             |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0788               |       | 0,0672                                                                             |
|                                | Trouvé.              |       | Calculé<br>pour<br>C <sup>35</sup> H <sup>26</sup> N <sup>6</sup> O <sup>5</sup> . |
|                                | I.                   | II.   |                                                                                    |
| Carbone pour 100....           | 68,60                | 68,69 | 68,85                                                                              |
| Hydrogène pour 100...          | 4,31                 | 4,31  | 4,26                                                                               |

Les rendements de cette réaction sont très bons; ils varient entre 80 et 90 pour 100.

Le dérivé phényl-uréique est peu soluble dans l'éther et le chloroforme, plus soluble dans le benzène et l'acétone.



---

## CHAPITRE II.

### SUR LA DIAZOTATION DU 4-AMIDO-2-NITRO-4'-MÉTHOXY-STILBÈNE.

---

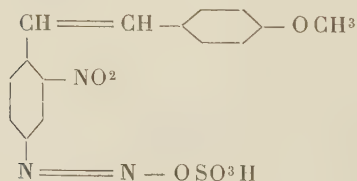
L'introduction du groupe méthoxy dans la molécule de ce dérivé amidé, dont nous avons décrit la préparation dans la première Partie de ce Travail, n'a influencé en rien la diazotation, pour laquelle nous avons également employé la méthode de M. Knœvenagel.

Le sulfate, insoluble dans l'alcool, se diazote aussi facilement que le dérivé non méthoxylé en liqueur sulfurique.

Quant au dérivé diazoamidé, nous avons constaté la formation d'une assez grande quantité de matière résineuse; le rendement en est, par suite, sensiblement diminué.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Préparation du sulfate de diazonium  
du 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène.



On dissout 5<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène dans un mélange de 600<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool éthylique et

de 200<sup>cm³</sup> d'éther, auquel on ajoute 10<sup>g</sup> d'acide sulfurique. Refroidie à environ +10° et agitée au moyen d'une turbine, la solution rouge foncé se trouble et bientôt le sulfate du dérivé amidé se précipite sous forme d'une fine poudre cristalline jaune orange. On ajoute alors lentement 3<sup>g</sup> (théorie pour 2<sup>mol</sup> : 2<sup>g</sup>, 5) de nitrite d'amyle qui, au bout de 1 heure, aura transformé le sulfate du dérivé amidé en son sulfate de diazonium.

On filtre et on lave avec un mélange à parties égales d'alcool et d'éther.

Le diazoïque, qui se présente sous forme de fines aiguilles brunes, noircit vers 120° et se décompose avec explosion entre 150° et 160°, suivant la rapidité avec laquelle on chauffe.

Les rendements varient entre 4<sup>g</sup>, 4 et 4<sup>g</sup>, 8.

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

|                           |                       |                                                                  |
|---------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 2145 |                                                                  |
| Volume d'azote.....       | 20 <sup>cm³</sup> , 5 |                                                                  |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>     | } $\mathcal{S} = 1,158$                                          |
| Température.....          | 18°                   |                                                                  |
|                           |                       | Calculé<br>pour                                                  |
|                           | Trouvé.               | C <sup>15</sup> H <sup>13</sup> N <sup>3</sup> O <sup>7</sup> S. |
| Azote pour 100.....       | 11,07                 | 11,08.                                                           |

La solubilité du sulfate de diazonium du 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène est, pour ainsi dire, nulle dans l'alcool et l'éther. Il est plus soluble dans l'eau, avec une légère décomposition et formation de matières résineuses.

La préparation du CHLORHYDRATE DE DIAZONIUM du 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène est la même que celle du dérivé amidé non méthoxylé (<sup>1</sup>).

---

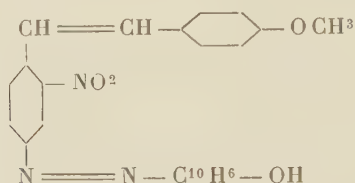
(<sup>1</sup>) Voir p. 28.

Il se présente sous forme de fines aiguilles brunes qui se décomposent avec explosion entre 120° et 130°.

Les rendements varient entre 3<sup>g</sup>, 8 et 4<sup>g</sup>, 2.

Ces diazoïques se copulent facilement avec le  $\beta$ -naphthol, en donnant des dérivés azoïques, qui nous ont servi pour leur identification.

Préparation du 4- $\beta$ -naphtolazo-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène.



On prépare une solution de 15<sup>g</sup> de potasse et de 3<sup>g</sup> de  $\beta$ -naphthol dans 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau, que l'on agite au moyen d'une turbine. Puis on y verse lentement le produit de la diazotation du dérivé amidé méthoxylé qui, de jaune orange, se transforme rapidement en flocons rouge foncé.

Après avoir laissé reposer, on essore, on lave soigneusement à l'eau distillée et l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

Le dérivé azoïque se présente alors sous forme d'une fine poudre rouge fondant à 232°.

Les rendements varient entre 60 et 80 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                               |               |
|---------------------------|-------------------------------|---------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 2094         | } $S = 1,169$ |
| Volume d'azote.....       | 18 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> |               |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>             |               |
| Température.....          | 16°                           |               |

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{25}H^{19}N^3O^4$ . |
|---------------------|---------|-------------------------------------------|
| Azote pour 100..... | 10,05   | 9,9                                       |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                       | I.     |  | II.    |
|-----------------------|--------|--|--------|
| Poids de substance .  | 0,1973 |  | 0,1916 |
| Poids de $CO^2$ ..... | 0,5094 |  | 0,4953 |
| Poids de $H^2O$ ..... | 0,0807 |  | 0,0779 |

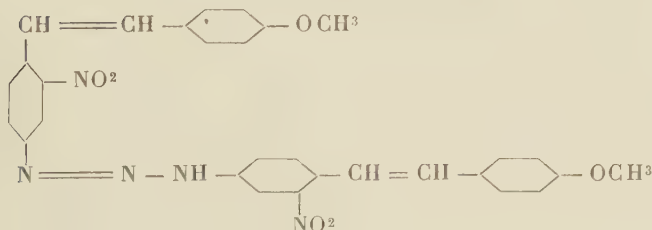
|                     | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>$C^{25}H^{19}N^3O^4$ . |
|---------------------|---------|-------|-------------------------------------------|
|                     | I.      | II.   |                                           |
| Carbone pour 100... | 70,41   | 70,50 | 70,58                                     |
| Hydrogène pour 100. | 4,57    | 4,55  | 4,47                                      |

Comme dans le cas du dérivé amidé non méthoxylé, la diazotation en solution alcoolique en présence d'acide acétique nous a donné le dérivé diazoamidé.

Toutefois, nous avons remarqué que la formation de matières résineuses était beaucoup plus considérable et que les rendements en étaient sensiblement diminués.

Nous avons procédé de la manière suivante :

**Préparation du dérivé diazoamidé correspondant  
au 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène.**



Une solution de 5<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de dérivé amidé méthoxylé dans 600<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool éthylique est additionnée de 10<sup>g</sup>

d'acide acétique et refroidie à environ  $+10^{\circ}$ . On y dirige ensuite un courant à nitrite d'éthyle, qui provoque immédiatement un léger trouble de la solution. On prolonge encore pendant quelque temps l'introduction de nitrite et on laisse reposer. Le dépôt, une poudre cristalline très foncée, est essoré et lavé avec un mélange à parties égales d'alcool et d'acétone; puis l'on fait cristalliser dans l'acétone additionnée de pyridine.

On obtient ainsi de fines aiguilles brun foncé que l'on sèche dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique.

La substance noircit vers  $140^{\circ}$  et fond à  $216^{\circ}$ - $218^{\circ}$  avec décomposition.

Les résultats d'analyses étaient les suivants :

*Dosage d'azote.*

|                           |                                   |                                                                 |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 1863             |                                                                 |
| Volume d'azote.....       | 20 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 2 |                                                                 |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>                 | } $\mathcal{S} = 1,158$                                         |
| Température.....          | 18 <sup>o</sup>                   |                                                                 |
|                           |                                   | Calculé                                                         |
|                           | Trouvé.                           | pour                                                            |
|                           |                                   | C <sup>30</sup> H <sup>25</sup> N <sup>5</sup> O <sup>6</sup> . |
| Azote pour 100.....       | 12,56                             | 12,70                                                           |

*Dosage du carbone et d'hydrogène.*

|                                |                                              |                       |                                                                 |
|--------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                | I.                                           | II.                   |                                                                 |
| Poids de substance.            | 0 <sup>g</sup> , 1815                        | 0 <sup>g</sup> , 1774 |                                                                 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4332                                       | 0,4241                |                                                                 |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0743                                       | 0,0727                |                                                                 |
|                                | Trouvé.                                      |                       | Calculé                                                         |
|                                | <div style="text-align: center;">~~~~~</div> |                       | pour                                                            |
|                                | I.                                           | II.                   | C <sup>30</sup> H <sup>25</sup> N <sup>5</sup> O <sup>6</sup> . |
| Carbone pour 100...            | 65,10                                        | 65,20                 | 65,33                                                           |
| Hydrogène pour 100.            | 4,58                                         | 4,58                  | 4,53                                                            |

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, le produit brut est accompagné d'une notable quantité de matières résineuses. Les rendements en produit pur varient entre 40 et 50 pour 100.

La solubilité de ce dérivé est nulle dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le chloroforme. Elle est plus grande dans le benzène et l'acétone. A chaud, la pyridine le dissout très facilement.

---

---

## CHAPITRE III.

### SUR LA DIAZOTATION DU 2-AMIDO-4-NITRO-STILBÈNE.

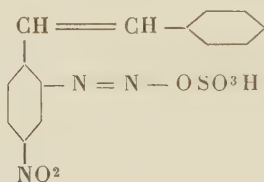
---

Contrairement à ce qui s'est produit dans le cas du dérivé paramidé, le sulfate de la base est ici soluble dans le mélange alcool-éther.

Le sulfate de diazonium suit la règle et se précipite quantitativement.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Préparation du sulfate de diazonium du 2-amido-4-nitro-stilbène.



Une solution de 5<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de 2-amido-4-nitro-stilbène dans 800<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool éthylique est additionnée de 10<sup>g</sup> d'acide sulfurique et de 200<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'éther. Le tout est refroidi à environ + 10°. On observe alors que la solution reste limpide, tandis que sa coloration rouge passe au jaune orange. Après y avoir ajouté peu à peu 3<sup>g</sup> (théorie pour 2<sup>mol</sup> : 2<sup>g</sup>, 5) de nitrite d'amyle, la solution ne tarde pas à se troubler, et, après 1 heure, le sulfate de diazonium est

entièrement précipité sous forme d'une poudre jaune clair, finement cristallisée.

Essoré et lavé avec un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, le dérivé diazoïque est séché à l'étuve 60° environ. Il fond avec explosion entre 140° et 150°.

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

|                           |                                   |                         |
|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 1923             |                         |
| Volume d'azote.....       | 19 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 6 |                         |
| Pression atmosphérique... | 762 <sup>mm</sup>                 | } $\mathcal{S} = 1,158$ |
| Température.....          | 18°                               |                         |

|                     |         |                                                                  |
|---------------------|---------|------------------------------------------------------------------|
|                     |         | Calculé<br>pour                                                  |
|                     | Trouvé. | C <sup>14</sup> H <sup>11</sup> N <sup>3</sup> O <sup>6</sup> S. |
| Azote pour 100..... | 11,80   | 12,03                                                            |

Les rendements sont quantitatifs. Le filtratum, de couleur jaune orange, ne contient que très peu de résines.

Le sulfate de diazonium du 2-amido-4-nitro-stilbène est peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il est difficilement soluble dans l'eau.

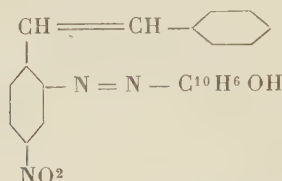
Le CHLORHYDRATE DE DIAZONIUM correspondant se prépare en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de la base additionnée d'un léger excès de nitrite d'amyle. Il se présente sous forme de fines aiguilles brunes, fondant avec décomposition entre 112° et 118°.

Les rendements varient entre 80 et 90 pour 100.

Nous avons également identifié ces deux dérivés diazoïques, en les faisant copuler avec le  $\beta$ -naphtol et en analysant le dérivé azoïque correspondant.

Nous avons procédé de la façon suivante :

## Préparation du 2-β-naphtolazo-4-nitro-stilbène.



On diazote 5<sup>g</sup> de 2-amido-4-nitro-stilbène en liqueur sulfurique d'après les indications précédentes, et l'on en verse le produit dans une solution de 15<sup>g</sup> de potasse et de 3<sup>g</sup> de β-naphtol dans 50<sup>cm³</sup> d'eau, en agitant au moyen d'une turbine.

Le dérivé diazoïque jaune clair se transforme instantanément en flocons rouge foncé. On lave à l'eau distillée et l'on fait cristalliser dans l'acide acétique. On obtient alors une fine poudre rouge, fondant à 216°.

Les rendements sont environ de 60 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

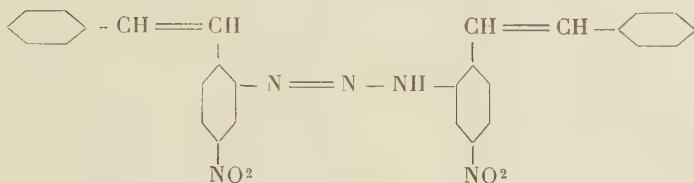
|                           |                       |                                                                 |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 1746 |                                                                 |
| Volume d'azote.....       | 16 <sup>cm³</sup> , 2 |                                                                 |
| Pression atmosphérique... | 760 <sup>mm</sup>     | } $\mathcal{E} = 1,161$                                         |
| Température.....          | 17°                   |                                                                 |
|                           |                       | Calculé                                                         |
|                           | Trouvé.               | pour                                                            |
|                           |                       | C <sup>24</sup> H <sup>17</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
| Azote pour 100.....       | 10,77                 | 10,63                                                           |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 1364 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,3612                |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0545                |

|                      | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>24</sup> H <sup>17</sup> N <sup>3</sup> O <sup>2</sup> . |
|----------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Carbone pour 100 ... | 72,22   | 72,91                                                                              |
| Hydrogène pour 100.  | 4,47    | 4,30                                                                               |

Préparation du dérivé diazoamidé  
correspondant au 2-amido-4-nitro-stilbène.



On dirige un courant de nitrite d'éthyle dans une solution de 5<sup>g</sup> de dérivé orthoamidé dans 800<sup>cm³</sup> d'alcool éthylique, additionnée de 10<sup>g</sup> d'acide acétique et refroidie à environ +10°. On prolonge l'introduction du nitrite d'éthyle pendant 15 minutes, en agitant de temps à autre. La réaction se produit rapidement; après 30 minutes, on peut essorer et laver le produit brut avec un mélange à parties égales d'alcool et d'acétone.

Cristallisé, soit dans l'acétone additionnée d'une petite quantité de pyridine ou dans la pyridine seule, le dérivé diazoamidé se présente sous forme de fines paillettes jaune clair, fondant à 210°-213°, avec décomposition.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                         | I.                    | II.                   |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Poids de substance..... | 0 <sup>g</sup> , 1515 | 0 <sup>g</sup> , 1800 |
| Volume d'azote.....     | 19 <sup>cm³</sup> , 0 | 22 <sup>cm³</sup> , 1 |
| Pression atmosphérique. | 762 <sup>mm</sup>     | 762 <sup>mm</sup>     |
| Température.....        | 18°                   | 16°                   |
|                         | } <i>g</i> = 1, 158   |                       |
|                         | } <i>g</i> = 1, 169   |                       |

|                     | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>$C^{28}H^{21}N^5O^4$ . |
|---------------------|---------|-------|-------------------------------------------|
|                     | I.      | II.   |                                           |
| Azote pour 100..... | 14,52   | 14,35 | 14,25                                     |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                       | I.       | II.      |
|-----------------------|----------|----------|
| Poids de substance.   | g 0,1630 | g 0,1750 |
| Poids de $CO^2$ ..... | 0,4025   | 0,4360   |
| Poids de $H^2O$ ..... | 0,0655   | 0,0705   |

|                     | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>$C^{28}H^{21}N^5O^4$ . |
|---------------------|---------|-------|-------------------------------------------|
|                     | I.      | II.   |                                           |
| Carbone pour 100... | 67,35   | 67,95 | 68,43                                     |
| Hydrogène pour 100. | 4,50    | 4,50  | 4,27                                      |

Quand on observe rigoureusement une température ne dépassant pas  $+10^{\circ}$ , les rendements en produit brut sont absolument quantitatifs; le filtratum est toujours assez clair.

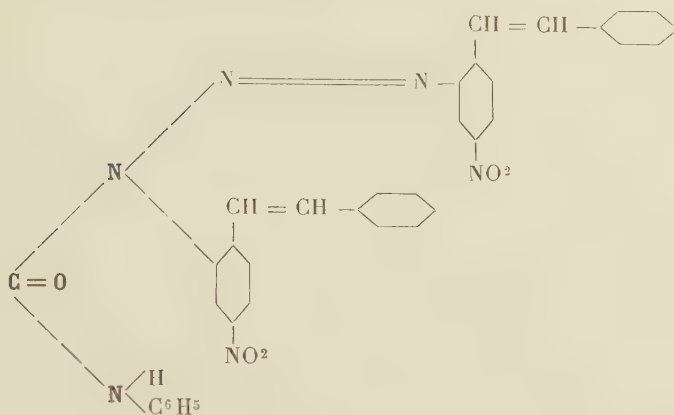
Lors d'une opération, où ce dernier nous paraissait plus foncé que de coutume, nous avons tenté de l'examiner et nous avons réussi à en tirer par cristallisation fractionnée au moyen d'alcool et d'acétone quelques décigrammes d'une substance cristalline, fondant à  $156^{\circ}$ .

Cette petite quantité, quoique insuffisante pour une analyse, nous a néanmoins permis d'identifier ce produit avec le mononitro-stilbène.

Le dérivé diazoamidé correspondant au 2-amido-4-nitro-stilbène est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le chloroforme. Il est plus soluble dans l'acétone. A chaud la pyridine le dissout très facilement.

Pour identifier ce dérivé diazoamidé, nous l'avons transformé comme son isomère en dérivé phényl-uréique en opérant comme suit :

Préparation du dérivé phényl-uréique correspondant  
au 2-amido 4-nitro-stilbène.



On chauffe pendant environ 1 heure 5<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de dérivé diazoamidé, finement pulvérisé, suspendu dans 300<sup>cm³</sup> de benzène rigoureusement sec avec 1<sup>g</sup>,5 (théorie pour 1<sup>mol</sup> : 1<sup>g</sup>,25) d'isocyanate de phényle. Une fois la solution devenue limpide, on en distille environ 100<sup>cm³</sup> de benzène et on laisse lentement refroidir. Le dérivé phényl-uréique se précipite alors sous forme de petits cubes jaune clair, qu'on essore et qu'on lave au benzène sec.

Séché à l'étuve, à environ 100°, il fond à 181°-182°, avec décomposition. Point de fusion constant.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                            |                       |                                                                 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> , 1976 |                                                                 |
| Volume d'azote .....       | 23 <sup>cm³</sup> , 7 |                                                                 |
| Température .....          | 18°                   | } $\mathcal{E} = 1, 158$                                        |
| Pression atmosphérique ... | 762 <sup>mm</sup>     |                                                                 |
|                            |                       | Calculé                                                         |
|                            |                       | pour                                                            |
|                            | Trouvé.               | C <sup>55</sup> H <sup>26</sup> N <sup>6</sup> O <sup>5</sup> . |
| Azote pour 100.....        | 13,88                 | 13,77                                                           |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                     | I.           | II.          |
|-------------------------------------|--------------|--------------|
|                                     | <sup>g</sup> | <sup>g</sup> |
| Poids de substance .                | 0,1835       | 0,2055       |
| Poids de CO <sup>2</sup> . . . . .  | 0,4560       | 0,5155       |
| Poids de H <sup>2</sup> O . . . . . | 0,0715       | 0,0795       |

|                        | Trouvé. |       | Calculé                                                         |
|------------------------|---------|-------|-----------------------------------------------------------------|
|                        | <hr/>   |       | pour                                                            |
|                        | I.      | II.   | C <sup>35</sup> H <sup>26</sup> N <sup>6</sup> O <sup>3</sup> . |
| Carbone pour 100 . . . | 67,77   | 68,42 | 68,85                                                           |
| Hydrogène pour 100.    | 4,36    | 4,33  | 4,26                                                            |

Les rendements varient entre 75 et 85 pour 100. Le dérivé phényl-uréique est peu soluble dans l'éther et le chloroforme, plus soluble dans le benzène et l'acétone.



---

## TROISIÈME PARTIE.

### SUR LES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES DÉRIVÉS DIAZOSTILBÉNIQUES.

---

#### CHAPITRE I.

##### ACTION DE L'ALCOOL SUR LES DÉRIVÉS DIAZOSTILBÉNIQUES.

---

La décomposition des sels diazoniums au sein de l'alcool éthylique bouillant peut se produire de deux manières différentes.

Il peut y avoir, premièrement, élimination totale du groupe diazonium et formation de carbure, l'alcool passant à l'état d'aldéhyde <sup>(1)</sup>.

Deuxièmement, le groupe diazonium peut être remplacé par un groupe éthoxylé ou méthoxylé, suivant la nature de l'alcool employé.

A.-W. Hoffmann, S. Hallen, Remsen et d'autres <sup>(2)</sup> ont examiné les conditions dans lesquelles l'une ou l'autre de ces réactions prédomine.

MM. Sachs et Hilpert <sup>(3)</sup> l'ont étudiée sur le paraamido-orthonitro-stilbène. Ils ont obtenu l'orthonitro-stilbène.

---

<sup>(1)</sup> *Liebig's Annalen*, t. 137, p. 69; t. 217, p. 189; *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, IX, p. 899.

<sup>(2)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XVII, p. 1917 et 1887, et XVIII, p. 65.

<sup>(3)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIX, p. 902.

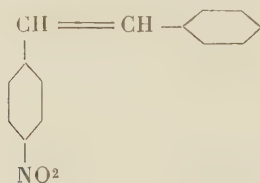
Deux raisons nous ont conduit à étudier également cette réaction sur l'orthoamidoparanitro-stilbène. Nous avons voulu refaire, afin de l'identifier, un produit cristallin, déjà trouvé en très petite quantité dans le filtratum du dérivé diazoamidé correspondant à l'orthoamidoparanitro-stilbène <sup>(1)</sup> et dont nous attribuons la formation à une décomposition du dérivé diazoïque par l'alcool.

D'autre part, nous avons dû envisager la possibilité d'une autre réaction, la position différente du groupe amido pouvant favoriser la formation du dérivé éthoxylé.

Nous avons alors refait la diazotation du dérivé ortho-amidé en liqueur acétique <sup>(2)</sup>, en élevant cette fois la température jusqu'à 45°-50°. Le filtratum, réduit à environ 100<sup>cm</sup><sup>3</sup>, a laissé déposer, mélangé de résines, un corps qui, purifié par cristallisation dans l'alcool et l'acétone, fondait à 156°.

Nous avons employé, pour obtenir ce corps, le mode opératoire que MM. Sachs et Hilpert indiquent pour le dérivé paramidé <sup>(3)</sup> et qui est le suivant :

#### Préparation du paranitro-stilbène.



On transforme 5<sup>g</sup> d'orthoamidoparanitro-stilbène en son sulfate de diazonium d'après la méthode décrite page 40.

Pendant ce temps on chauffe à l'ébullition, dans un

<sup>(1)</sup> Voir p. 44.

<sup>(2)</sup> Voir p. 43.

<sup>(3)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXXIX, p. 902.

ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 250<sup>cm³</sup> d'alcool éthylique, additionnés de 10<sup>g</sup> d'acide sulfurique, et l'on y projette le sulfate de diazonium par petites portions.

La réaction est assez vive, le diazoïque se dissout presque aussitôt et la liqueur prend une coloration jaune foncé. On observe en même temps une forte odeur d'aldéhyde benzoïque. Quand la solution est limpide on en distille environ 150<sup>cm³</sup> et on laisse reposer jusqu'au lendemain.

Il se dépose alors de la solution une fine poudre cristalline de couleur brun foncé, que l'on essore. Avant de la faire cristalliser, il est bon de faire bouillir la solution alcoolique en présence d'une petite quantité de noir animal, afin d'éliminer la plus grande partie des résines. Après deux cristallisations dans l'alcool éthylique, le produit de la réaction se présente sous forme de longues aiguilles jaune pâle.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                            |                      |                  |
|----------------------------|----------------------|------------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> ,1582 | } $\rho = 1,158$ |
| Volume d'azote.....        | 8 <sup>cm³</sup> ,5  |                  |
| Pression atmosphérique.... | 762 <sup>mm</sup>    |                  |
| Température.....           | 18°                  |                  |

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>11</sup> NO <sup>2</sup> . |
|---------------------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| Azote pour 100..... | 6,22    | 6,22                                                                 |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                      |
|--------------------------------|----------------------|
| Poids de substance.....        | 0 <sup>g</sup> ,1627 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4417               |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0721               |

|                         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{14}H^{11}NO^2$ . |
|-------------------------|---------|-----------------------------------------|
| Carbone pour 100.....   | 74,54   | 74,66                                   |
| Hydrogène pour 100..... | 4,95    | 4,89                                    |

Les rendements en produit pur, calculés d'après le dérivé amidé, varient entre 40 et 50 pour 100.

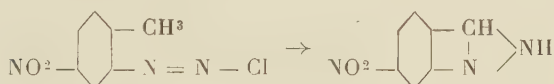
Le paranitro-stilbène est très soluble dans l'alcool et l'acétone. Il l'est moins dans l'éther, le benzène et le chloroforme; l'éther de pétrole ne le dissout que très difficilement.



## CHAPITRE II.

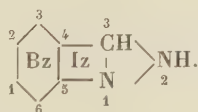
### SUR LA TRANSFORMATION DES DÉRIVÉS DIAZOSTILBÉNIQUES EN INDAZOLS.

En 1890, MM. Nœlting, Witt et Grandmougin <sup>(1)</sup> réussirent à isoler un dérivé indazolique, obtenu à côté du phénol correspondant par décomposition du sel diazonium de la paranitroorthotoluidine dans l'eau bouillante, additionnée d'un acide minéral :



Cette réaction fut reprise par E. Nœlting et ses élèves <sup>(2)</sup>. Il l'étendit avec succès à un grand nombre de dérivés amidés, nitrés soit en ortho, en méta ou en para et ayant un groupe méthyle en ortho par rapport au groupe amido.

Il adopta la formule proposée par Bamberger, d'après laquelle les substituants du noyau benzénique sont dénommés par Bz- et ceux du noyau pyrazolique par Iz-, et qui est la suivante :



Les expériences de M. Nœlting nous ont incité à étu-

<sup>(1)</sup> *Berichte d. deutschen Chem. Ges.*, XXIII, p. 3635.

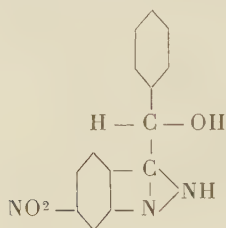
<sup>(2)</sup> *Id.*, XXXVII, p. 2555.

dier l'action de l'eau bouillante également sur le sulfate de diazonium du paranitroorthoamido-stilbène, qui présente avec la paranitroorthotoluidine une analogie de constitution évidente.

Nous avons ainsi obtenu un dérivé indazolique, présentant des propriétés comparables à celles des produits décrits par M. Nœlting.

Nous avons procédé de la manière suivante :

**Préparation du 1.Bz-nitro-3.Iz- $\omega$ -oxybenzyl-indazol.**



Nous avons employé pour nos expériences le sulfate de diazonium, qui se prépare plus facilement que le chlorhydrate et qui, d'autre part, offre plus de garantie de pureté.

Le dérivé diazoïque a été décomposé successivement en solution neutre, sulfurique et acétique.

*Décomposition du dérivé diazoïque en solution neutre.*

Le sulfate de diazonium correspondant à 5<sup>g</sup> de dérivé ortho-amidé et préparé d'après les indications données page 40, est essoré et soigneusement lavé au moyen d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. Séché ensuite à l'étuve à une température ne dépassant pas 80°, il se réduit facilement en poudre.

Pendant ce temps on chauffe à l'ébullition 1 litre d'eau

distillée, dans laquelle on projette par petites portions le dérivé diazonium.

La réaction se produit instantanément. On observe au premier moment une dissolution avec coloration jaune foncé, qui disparaît peu après. Une huile résineuse et fortement brune surnage, tandis qu'il se dégage une odeur très prononcée d'aldéhyde benzoïque.

Afin de nous assurer que la liqueur ne contient pas de substances entraînaibles, nous y avons dirigé un courant de vapeur d'eau. Nous n'avons en effet retrouvé que quelques gouttes huileuses en quantités insuffisantes pour être identifiées, mais présentant nettement l'odeur d'aldéhyde benzoïque.

Nous avons ensuite filtré la solution presque incolore, afin d'en séparer les produits résineux, et nous l'avons laissée reposer jusqu'au lendemain.

Il s'est alors déposé une substance cristalline, de couleur jaune pâle, fondant à  $168^{\circ}$ - $172^{\circ}$ .

Le rendement en produit brut, séché à l'étuve à environ  $110^{\circ}$ , était de  $1^{\text{g}},8$ . Les résines pesaient  $1^{\text{g}},2$ . Le filtratum devait par conséquent encore contenir de la substance. Afin de la récupérer, nous avons évaporé la solution jusqu'à un faible volume et nous avons ainsi obtenu par refroidissement une nouvelle portion de produit. Essoré, il se présentait sous forme d'une masse feutrée, cristalline, fondant entre  $120^{\circ}$  et  $135^{\circ}$ . Le rendement en produit séché variait entre  $1^{\text{g}},2$  et  $1^{\text{g}},5$ .

Nous avons fait cristalliser la première portion à deux reprises dans  $100^{\text{cm}^3}$  d'eau, additionnée de  $10^{\text{g}}$  d'acide acétique, et nous avons obtenu un produit plus blanc, sous forme de petits cubes, fondant à  $174^{\circ}$ .

Quant à la seconde portion, deux cristallisations dans l'acide acétique à 10 pour 100 suffisent également pour avoir de fines aiguilles d'un jaune presque blanc, ayant comme point de fusion  $174^{\circ}$ .

Le rendement en produit pur était de 2<sup>g</sup>,6 à 2<sup>g</sup>,8.

Nous avons soumis ce produit à l'analyse, qui nous a donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                         | I.                    |                    | II.                   |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Poids de substance..... | 0 <sup>g</sup> , 2080 |                    | 0 <sup>g</sup> , 2055 |
| Volume d'azote.....     | 28 <sup>cm³</sup> , 5 |                    | 28 <sup>cm³</sup> , 0 |
| Pression atmosphérique. | 760 <sup>mm</sup>     | } $\sigma = 1,155$ | 758 <sup>mm</sup>     |
| Température.....        | 18°                   |                    | 18°                   |

|                     | Trouvé. |       | Calculé                                                         |
|---------------------|---------|-------|-----------------------------------------------------------------|
|                     | I.      | II.   | pour                                                            |
|                     |         |       | C <sup>14</sup> H <sup>11</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
| Azote pour 100..... | 15,82   | 15,70 | 15,61                                                           |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                 | I.                    |       | II.                                                             |
|---------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance ..           | 0 <sup>g</sup> , 2500 |       | 0 <sup>g</sup> , 2220                                           |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  | 0,5730                |       | 0,5080                                                          |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... | 0,0952                |       | 0,0870                                                          |
|                                 | Trouvé.               |       | Calculé                                                         |
|                                 | I.                    | II.   | pour                                                            |
|                                 |                       |       | C <sup>14</sup> H <sup>11</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
| Carbone pour 100....            | 62,51                 | 62,41 | 62,45                                                           |
| Hydrogène pour 100.             | 4,26                  | 4,38  | 4,09                                                            |

Le 1-Bz-nitro-3-Iz- $\omega$ -oxybenzyl-indazol n'est point volatil à la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'eau et le benzène à chaud, peu à froid. L'alcool le dissout assez facilement, même à froid. Il est extrêmement soluble dans l'acide acétique glacial et dans l'acétone.

La potasse alcoolique le dissout avec une coloration jaune orange.

*Décomposition du dérivé diazoïque en solution sulfurique.*

Le mode opératoire est le même que dans le cas précédent. Nos essais ont porté, suivant les indications de M. Nœlting, sur des solutions de 5 pour 100 et de 10 pour 100 d'acide sulfurique.

Dans les deux cas les rendements en produit brut n'ont jamais dépassé 1<sup>g</sup>,4 pour 5<sup>g</sup> de dérivé amidé. La réaction est accompagnée d'un dégagement très prononcé d'aldéhyde benzoïque, tandis que les résines, plus abondantes encore que dans le cas précédent, ont atteint un maximum de 2<sup>g</sup>,2.

Les eaux mères nous ont donné une petite quantité de flocons blancs, qui se résinifient, dès qu'on veut les sécher sur une assiette poreuse, et que nous n'avons pas pu faire cristalliser.

Le produit de la réaction semble être plus pur dans ce cas; il ne fondait généralement que vers 172°. Une seule cristallisation dans l'acide acétique à 10 pour 100 suffit pour donner un produit pur fondant à 174°.

L'analyse a confirmé son identité :

|                                 |         |                                                                 |
|---------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance .....        |         | <sup>g</sup><br>0,1785                                          |
| Poids de CO <sup>2</sup> .....  |         | 0,4080                                                          |
| Poids de H <sup>2</sup> O ..... |         | 0,0655                                                          |
|                                 |         | Calculé<br>pour                                                 |
|                                 | Trouvé. | C <sup>14</sup> H <sup>11</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . |
| Carbone pour 100.....           | 62,34   | 62,45                                                           |
| Hydrogène pour 100..            | 4,10    | 4,09                                                            |

*Décomposition de l'acétate de diazonium  
en solution acétique.*

Ce mode opératoire, que M. Nœlting préconise comme étant le meilleur dans le cas de la pœranitroortholuidine, ne nous a pas donné les résultats voulus.

Nous nous sommes en effet toujours heurté à la formation de dérivé diazoamidé et nous avons dû, à la suite de cette observation, abandonner ce mode de préparation.



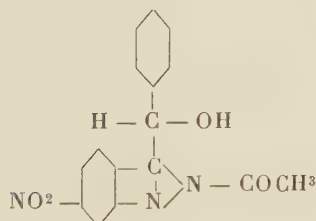
## CHAPITRE III.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU 1-Bz-3-Iz- $\omega$ -OXYBENZYL-INDAZOL.

Afin d'identifier ce dérivé indazolique et surtout pour prouver la présence du groupe imide, due à l'introduction de 1 molécule d'eau, nous avons préparé les dérivés acétylés et benzoylés, en observant les indications de M. Nœlting pour le remplacement de l'hydrogène du groupe imide par le groupe  $-\text{COCH}^3$  ou  $-\text{COC}^6\text{H}^5$ .

Nous avons procédé comme suit :

Préparation du 1-Bz-nitro-2-Iz-acétyl-3-Iz- $\omega$ -oxybenzyl-indazol.



On chauffe pendant quelques minutes 1<sup>g</sup> de dérivé indazolique dissous dans 4<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'anhydride acétique.

Par refroidissement il se sépare de la solution de longues aiguilles blanches fondant à 141°-142°.

L'addition de quelques gouttes d'éther de pétrole précipite le dérivé acétylé resté en solution. On essore et l'on fait cristalliser dans 4<sup>cm<sup>3</sup></sup> de benzène sec additionné d'éther de pétrole.

Ce dérivé acétylé est peu stable et facilement hydrolysé.  
L'alcool le décompose également.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

*Dosage d'azote.*

|                            |                                   |                  |
|----------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Poids de substance.....    | 0 <sup>g</sup> , 1843             |                  |
| Volume d'azote.....        | 24 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 5 |                  |
| Pression atmosphérique.... | 762 <sup>mm</sup>                 | } $\rho = 1,158$ |
| Température.....           | 18 <sup>o</sup>                   |                  |

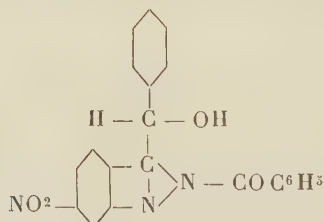
|                     |         | Calculé<br>pour                                                 |
|---------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
|                     | Trouvé. | C <sup>16</sup> H <sup>13</sup> N <sup>3</sup> O <sup>4</sup> . |
| Azote pour 100..... | 13,51   | 13,50                                                           |

*Dosage de carbone et d'hydrogène.*

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Poids de substance .....       | 0 <sup>g</sup> , 1975 |
| Poids de CO <sup>2</sup> ..... | 0,4455                |
| Poids de H <sup>2</sup> O..... | 0,0760                |

|                       |         | Calculé<br>pour                                                 |
|-----------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
|                       | Trouvé. | C <sup>16</sup> H <sup>13</sup> N <sup>3</sup> O <sup>4</sup> . |
| Carbone pour 100 .... | 61,52   | 61,73                                                           |
| Hydrogène pour 100..  | 4,29    | 4,18                                                            |

Préparation du 1-Bz-nitro-2-Iz-benzoyl-3-Iz- $\omega$ -oxybenzyl-indazol.



On dissout 2<sup>g</sup> de dérivé indazolique dans une solution de 1<sup>g</sup> de potasse dans 5<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool et 15<sup>cm</sup> d'eau. Puis on

chauffe légèrement et l'on ajoute en agitant 2<sup>e</sup> de chlorure de benzoyle.

La coloration jaune orange disparaît rapidement; on chauffe à l'ébullition et l'on sépare par décantation l'excès de chlorure de benzoyle.

En refroidissant, le dérivé benzoylé se précipite alors de la solution, légèrement trouble, sous forme de fines aiguilles feutrées, fondant à 102°-104°. Une cristallisation, soit dans le benzène sec, soit dans l'alcool méthylique, ne change plus le point de fusion.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

|                           |                       |                                                                 |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Poids de substance.....   | 0 <sup>g</sup> , 1370 |                                                                 |
| Volume d'azote.....       | 13 <sup>cm³</sup> , 3 |                                                                 |
| Pression atmosphérique... | 760 <sup>mm</sup>     | } $\mathcal{S} = 1,166$                                         |
| Température.....          | 16°                   |                                                                 |
|                           |                       | Calculé                                                         |
|                           |                       | pour                                                            |
|                           | Trouvé.               | C <sup>21</sup> H <sup>15</sup> N <sup>3</sup> O <sup>4</sup> . |
| Azote pour 100.....       | 11,32                 | 11,26                                                           |

Le dérivé benzoylé est plus stable que le dérivé acétylé. Il est cependant facilement hydrolysé par la potasse diluée.



---

## CONCLUSIONS.

---

Nous pouvons résumer notre Travail comme il suit :

1° Nous avons préparé des dérivés stilbéniques dinitrés et nitroamidés et nous avons constaté que les aldéhydes, substituées en ortho par rapport au groupement aldéhydique, donnent des rendements de beaucoup inférieurs à ceux que donnent des aldéhydes substituées en méta et en para.

En raison d'un empêchement stérique; la réduction partielle du groupe nitro par rapport au carbone stilbénique ne peut s'effectuer. Nous n'avons donc pas pu obtenir les dérivés amidés correspondants.

La réduction partielle du groupe nitro en para se fait quantitativement.

2° Nous avons soumis ces dérivés amidés à la diazotation qui nous a donné les sels de diazonium, identifiés par leurs produits de copulation avec le  $\beta$ -naphtol et les dérivés diazoamidés, identifiés par leurs dérivés phénylurétiques correspondants.

3° Nous avons enfin transformé le sulfate de diazonium de l'orthoamidoparanitro-stilbène en dérivé indazolique que nous avons identifié par ses dérivés acétylés et benzoylés.

Nous avons préparé les dérivés suivants :

- 2.4-dinitro-3'-méthoxy-4'-oxy-stilbène.
- 2.4-dinitro-3'-4'-méthénoxy-stilbène.
- 2.4-dinitro-2'-oxy-3'-méthoxy-stilbène.
- 2.4-dinitro-4'-diméthylamido-stilbène.
- 2.4-dinitro-4'-méthoxy-stilbène.

2.4-dinitro-4'-isopropyl-stilbène.

2.4-dinitro-4'-oxy-stilbène.

2.4-dinitro-3'-oxy-stilbène.

2.4-dinitro-2'-oxy-stilbène.

2-nitro-4-amido-4'-méthoxy-stilbène et son dérivé acétylé.

Sulfate et chlorhydrate de diazonium du 4-amido-2-nitro-stilbène et leur produit de copulation avec le  $\beta$ -naphtol.

Dérivé diazoamidé correspondant au 4-amido-2-nitro-stilbène et son dérivé phényl-urétique.

Sulfate et chlorhydrate de diazonium du 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène et leur produit de copulation avec le  $\beta$ -naphtol.

Dérivé diazoamidé correspondant au 4-amido-2-nitro-4'-méthoxy-stilbène.

Sulfate et chlorhydrate de diazonium du 2-amido-4-nitro-stilbène et leur produit de copulation avec le  $\beta$ -naphtol.

Dérivé diazoamidé correspondant au 2-amido-4-nitro-stilbène et son dérivé phényl-urétique.

Paranitro-stilbène.

1-Bz-nitro-3-Iz- $\omega$ -oxybenzyl-indazol et ses dérivés acétylés et benzoylés.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 9 avril 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 9 avril 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.





---

---

## SECONDE THÈSE.

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cryoscopie.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 9 avril 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 9 avril 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41562      Quai des Grands-Augustins, 55.

---